1/3/1 JAPIO

(c) 2007 JPO & JAPIO. All rights reserved.

05075900 \*\*Image available\*\*

### MANUFACTURE OF INORGANIC-MATERIAL-COATED SEPARATOR FOR BATTERY

**Pub. No.:** 08-031400 [**JP 8031400** A] **Published:** February 02, 1996 (19960202)

Inventor: ENDO HIDEO

KAWACHI MASAHIRO

HIBI FUMIHIDE

Applicant: NIPPON MUKI CO LTD [352307] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)

**Application No.:** 06-185357 [JP 94185357]

Filed: July 14, 1994 (19940714)

#### ABSTRACT

PURPOSE: To provide a separator excellent in bag filling property by adhering a sheet, which mainly contains specific rate of inorganic material with polyolefin synthetic pulp as organic binder, onto one face of a thermoplastic synthetic resin sheet.

CONSTITUTION: Polyolefin based synthetic pulp supplied onto the upper face of a resin sheet 6 extruded in a semi-melted condition by an extruder 1 via a guide roll 5 is used as organic binder and a 10-40wt.% inorganic material sheet 4 is guided between a pair of pressure molding rolls 2, 2 to form a one- unit sheet 7. In such a condition, the one-unit sheet 7 is cooled and solidified with a pair of next cooling rolls 3, 3 to obtain an inorganic material coated separator 7' with hole opening agent not removed. Then, the hole opening agent in the inorganic material coated separator 7' with the hole opening agent not removed is removed and dried to obtain an inorganic material coated separator.

# (19)日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

# 特開平8-31400

(43)公開日 平成8年(1996)2月2日

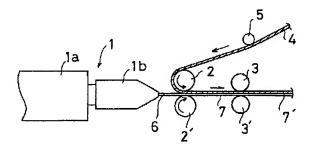
(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	FΙ	技術表示箇所
H 0 1 M 2/16	P			
	L			
10/06	Z			
// B 3 2 B 27/20	Z	8413-4F		
			審査請求	未請求 請求項の数3 FD (全 5 頁)
(21)出願番号 特願平6-185357			(71)出願人	000232760
				日本無機株式会社
(22)出願日	平成6年(1994)7月14日			東京都千代田区神田錦町3丁目1番地
			(72)発明者	遠藤 秀夫
				岐阜県不破郡垂井町630 日本無機株式会
				社垂井工場内
			(72)発明者	川地 正浩
				岐阜県不破郡垂井町630 日本無機株式会
				社垂井工場内
			(72)発明者	日比 文秀
				岐阜県不破郡垂井町630 日本無機株式会
			(= 1) (D ==== 1	社垂井工場内
			(74)代理人	弁理士 清水 善▲廣▼

# (54) 【発明の名称】 蓄電池用無機質材被覆セパレータの製造法

# (57)【要約】

【目的】 袋加工性の優れたロール状無機質材被覆セパ レータの製造法を提供する。

【構成】 押出成形機から押出される熱可塑性剛性樹脂 シートの片面に、その半溶融状態において、ポリオレフ ィン系合成パルプを有機質バインダとして10~40w t%使用した無機質材を主体としたシートを付着させ、 且つこれを加圧成形して該半溶融シートと一体化し、次 いで冷却して蓄電池用無機質材被覆セパレータを製造す る。



1

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 押出成形機から押出される熱可塑性合成 樹脂シートの片面に、その半溶融状態において、ポリオ レフィン系合成パルプを有機質パインダとして10~4 0wt%使用した無機質材を主体としたシートを付着さ せ、且つこれを加圧成形して該半溶融シートと一体化 し、次いで冷却することを特徴とする蓄電池用無機質材 被覆セパレータの製造法。

【請求項2】 無機質材を主体としたシートは、平均繊維径5μm以下の耐酸性ガラスを主体としたものである 10 ことを特徴とする請求項1の蓄電池用無機質材被覆セパレータの製造法。

【請求項3】 該熱可塑性合成樹脂シートは、ポリオレフィン系樹脂を主体とし、これに無機粉体並びに開孔剤を混入して成るものである請求項1の蓄電池用無機質材被覆セパレータの製造法。

#### 【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は蓄電池用無機質材被覆セパレータの製造法に関する。

[0002]

【従来の技術】従来、熱可塑性樹脂製のリーフ状又は袋 状の蓄電池用セパレータは公知であるが、鉛蓄電池に組 み込んで使用する間に陽極板より発生する発生期の酸素 や陽極活物質である二酸化鉛の酸化力によってセパレー 夕が酸化劣化し、穴あきなどの損傷を受け、その結果、 鉛蓄電池が短寿命となる等の問題がある。これを防止す るため、陽極板と対向するセパレータ面にガラス繊維不 織布、即ち、ガラスマットを貼着せしめた、平板状のガ ラスマット付セパレータが使用されている。袋加工を行 30 うロール状セパレータの場合、その製造方法としては、 押出成形機を用いて耐酸、耐酸化性のポリオレフィン系 樹脂と無機粉体及び開孔剤とを溶融混練したものをシー ト状に押出成形する際に、その半溶融状態シートの少な くとも片面に無機質材料を付着させ、且つこれを加圧し て一体化した後、開孔剤を除去して無機質材被覆セパレ ータを得る製造法として特開平4-294055の方法 が提案されている。

[0003]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記の 40 無機質材被覆セパレータの製造法は、セパレータを袋加工する際の配慮に欠け、多量の無機質材をセパレータの少なくとも片面で使用し、無機質材被覆面を内側として袋加工を行った場合、無機質材により著しくセパレータの袋加工性が損なわれ、袋加工部が剥離するという問題があった。従って、このような問題を解決し、袋加工性の優れた鉛蓄電池用無機質材被覆セパレータの開発が望まれる。

[0004]

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、上記の 50 り袋状として、その無機質シート面を陽極板面に当てて

2

要望を満足した、袋加工性の優れたロール状無機質材被 覆セパレータの製造法を提供するもので、その手段は、押出成形機から押出される熱可塑性合成樹脂シートの片面に、その半溶融状態において、ポリオレフィン合成パルプを有機質パインダとして10~40w t %使用した無機質材を主体としたシートを付着させ、且つこれを加圧成形して該半溶融シートと一体化し、次いで冷却することを特徴とする。

[0005]

【作用】該半溶融合成樹脂シート面に貼着する無機質材 シートは、無機質を主体とし、ポリオレフィン系合成パ ルプを有機質バインダとして10~40wt%使用して いることから、該シート単独でも袋加工が可能であり、 セパレータと一体化した場合においても充分な袋加工性 を有する。また、無機質材シートで用いる無機質材とし ては、平均繊維径5μm以下の耐酸性ガラス繊維が好ま しい。該繊維を使用することで無機質材シートの緻密度 が高くなるため、無機質材シート厚さを0.3mm程度 と薄くしても、優れた極板活物質の侵入阻止作用、優れ 20 た電池寿命延長作用が保持される。一方、5 µmを越え るような平均繊維径とした場合、例えばJIS C22 02で規定される繊維径19μmの鉛蓄電池用ガラスマ ットを用いて半溶融合成樹脂シートと一体化する場合、 無機質材シートの隙間に半溶融状態の合成樹脂が侵入 し、実質的なセパレータ厚さが厚くなることから、電気 抵抗が著しく増大するため、好ましくない。なお、現在 実用化されている自動車用鉛蓄電池で使用される袋加工 用アーモリブ付セパレータのフラット部の厚さは、0. 25mmであることから、5μmを越えるような繊維径 とした場合は、半溶融状態の合成樹脂に無機質材シート が完全に侵入してしまうため、セパレータ表面に無機質 材シートの保護層を生成することが困難となる。

【0006】無機質材シートのパインダとして使用する ポリオレフィン系合成パルプは、例えば、ポリエチレン またはポリプロピレン合成パルプを含むが、融点が低く より低温で無機質材を接着できる点より、ポリエチレン 合成パルプが好ましい。また、使用する合成パルプの量 は、10~40wt%が好ましく、10wt%未満で は、袋加工時の融着性が著しく低下することから好まし くなく、40wt%を越えると電気抵抗が著しく増加す るため好ましくない。なお、熱可塑性合成樹脂として は、例えばポリオレフィン系樹脂などを含み、代表的に は耐酸、耐酸化性に富んだ重量平均分子量1×105以 上のポリオレフィン系樹脂、例えば重量平均分子量約2 00万の超高分子ポリエチレン等が挙げられる。これに 無機粉体、例えば珪酸微粉体及び開孔剤、例えば可塑剤 を兼ねるパラフィン系オイル等を混練して使用する。こ のように、上記の製造法で得た本発明の無機質材被覆セ パレータを、超音波・熱融着あるいはメカシール等によ

組み立てた蓄電池は、無機質材シートによるセパレータ 保護効果のため、従来のセパレータに比較して長寿命で あり、しかも電池組立の際の袋加工性に優れることから 産業的価値は大きい。

[0007]

【実施例】次に、本発明の実施例を添付図面を参照して 説明する。図1は、本発明の蓄電池用無機質材被覆セパ レータの製造方法を実施する製造装置の1例を示す。図 面で1は、押出形成機本体1aとその先方に連設したT 型ダイス1 bとから成る押出成形機を示す。該T型ダイ 10 ス1 b の前方に上下一対の保温加圧成形ロール2, 2 つ を所定間隔を存して配設し、更にその前方に上下一対の 冷却ロール3,3 を配設したもので、予めポリオレフ ィン系合成パルプをパインダとして使用した無機質材シ ート4を湿式抄紙法により作製し、予め供給ドラム(図 示しない) にロール状に巻き付けたものから巻き戻し、 ガイドロール5を介して供給し、該押出成形機1から押 し出された半溶融樹脂シート6に一体に結着せしめたも のである。即ち、該押出成形機1より押し出された半溶 融状態の樹脂シート6の上面に、上方よりガイドロール 20 5を介して供給される湿式抄紙法によって得た該無機質 材シート4を該一対の加圧成形ロール2,2 間に導入 し、加圧結着して一体化シート7とし、この状態で次の 一対の冷却ロール3、3 で該一体化シート7を冷却固 化して開孔剤除去前の無機質材被覆セパレータ7~を得 る。次いで、該開孔剤除去前の無機質材被覆セパレータ 7 中の開孔剤を抽出剤を用いて除去した後、乾燥して 無機質材被覆セパレータを得る。

【0008】次に本発明を更に具体的な実施例と比較例 を用いて説明する。

(実施例1) 重量平均分子量約200万の超高分子量ポ リエチレンに、珪酸微粉体と可塑剤兼開孔剤としてのパ ラフィン系オイルとを、該ポリエチレンに対して各々1 00部(重量)及び400部(重量)配合し、図1に示 した押出成形機本体1aにより加熱溶融し、次いでT型 ダイス1bより厚さ0.3mmの半溶融樹脂シートとし て押し出し、該T型ダイス前方の上下一対の保温加圧成 形ロール2, 2 間に導入する。一方、無機質材シート としては、平均繊維径0.5μmの耐酸性ガラス繊維8 0重量%、ポリエチレン合成パルプ20重量%の材料構 40 成で通常の湿式抄紙法に基づき厚さ 0.2 mmの無機質 材を主体としたロール状のシートを得る。このロール状 の無機質シートを巻き戻し、ガイドロール5及び上側加 圧成形ロール2を介して加圧成形ロール2, 2 間に導 入し、該半溶融樹脂シート6と一体化すると共に該半溶 融シートを成形し、無機質材シートを結着していない面 にリブを形成する。次いで、開孔剤除去前の無機質材被 覆セパレータ7を冷却により固化して、無機質材と一体 化した開孔剤除去前の無機質材被覆セパレータ7~得 る。次いで、これをトリクロロエチレン等の有機溶剤か 50 ことが出来なかった。

ら成る抽出溶剤を通過させて、可塑剤兼開孔剤の約97 %を抽出して無機質材被覆セパレータを得た。該セパレ ータの総厚さは0.65mm、無機質材被覆厚さは0. 2mm、リブ高さは0.2mmで、緻密度が高いことか ら、無機質材シートの表面凹凸部にセパレータ材料が侵 入する程度、つまり無機質材シート厚さのわずか約5% の深さまでセパレータ材料が侵入する程度であり、実質 的に侵入はなかった。

【0009】(実施例2)平均繊維径2μmの耐酸性ガ ラス繊維80重量%とポリエチレン合成パルプ20重量 %の材料構成で通常の湿式抄紙法に基づき厚さ 0.2 m mのロール状無機質シートとしたこと以外は、実施例1 と同条件でセパレータを作成した。該セパレータの総厚 さは0.65mm、無機質材被覆厚さは0.2mm、リ ブ高さは0.2mmであった。

【0010】(実施例3)平均繊維径5μmの耐酸性ガ ラス繊維80重量%とポリエチレン合成パルプ20重量 %の材料構成で通常の湿式抄紙法に基づき厚さ 0.2 m mのロール状無機質シートとしたこと以外は、実施例1 と同条件でセパレータを作成した。該セパレータの総厚 さは0.63mm、無機質材被覆厚さは0.18mm、 リブ高さは0.2mmであり、無機質材シート厚さの約 10%にセパレータ材料が侵入したため総厚さは、僅か ながら減少したが、実施例1,2とほぼ同レベルの結果

【0011】(実施例4)平均繊維径0.5 μmの耐酸 性ガラス繊維60重量%とポリエチレン合成パルプ40 重量%の材料構成で通常の湿式抄紙法に基づき厚さ 0. 2mmのロール状無機質材シートとしたこと以外は、実 施例1と同条件でセパレータを作成した。該セパレータ *30* の総厚さは0.65mm、無機質材被覆厚さは0.2m m、リプ高さは0.2mmであった。

【0012】 (比較例1) 平均繊維径0.5 μmの耐酸 性ガラス繊維95重量%とポリエチレン合成パルプ5重 量%の材料構成で通常の湿式抄紙法に基づき厚さ0.2 mmのロール状無機質材シートとしたこと以外は、実施 例1と同条件でセパレータを作成した。 該セパレータの 総厚さは0.65mm、無機質材被覆厚さは0.2m m、リブ高さは0.2mmの無機質材被覆ポリエチレン セパレータを得た。

【0013】 (比較例2) 平均繊維径10μmの耐酸性 ガラス繊維80重量%とポリエチレン合成パルプ20重 量%の材料構成で通常の湿式抄紙法に基づき厚さ0.2 mmのロール状無機質材シートとしたこと以外は、実施 例1と同条件でセパレータを作成した。得られたセパレ ータは、総厚さ0.48mm、無機質材被覆厚さ0.0 3mm、リブ高さ0.2mmであり、無機質材シート厚 さの約85%の深さまでセパレータ材料が侵入していた ため実施例1と同条件では、総厚さ0.65mmを得る

5

【0014】(比較例3) 平均繊維径0.5μmの耐酸性ガラス繊維50重量%とポリエチレン合成パルプ50重量%の材料構成で通常の湿式抄紙法に基づき厚さ0.2mmのロール状無機質材シートとしたこと以外は、実施例1と同条件でセパレータを作成した。該セパレータの総厚さは0.65mm、無機質材被覆厚さは0.2mm、リブ高さは0.2mmであった。

【0015】(比較例4) 平均繊維径10μmの耐酸性 ガラス繊維80重量%とポリエチレン合成パルプ20重 量%の材料構成で通常の湿式抄紙法に基づき厚さ0.2 10 mmのロール状無機質材シートとしたこと、及び総厚さ\*

\*0.65mmのセパレータを得るためT型ダイス1bより厚さ約0.5mmの半溶融樹脂シートを押し出したこと以外は、実施例1と同条件でセパレータを作成した。得られたセパレータは、総厚さ0.65mm、無機質層厚さ0.03mm、リブ高さ0.2mmであり、無機質材シート厚さの約85%の深さまでセパレータ材料が侵入していた。上記実施例及び比較例で得られたセパレータについて、耐酸化寿命時間、超音波袋加工性及び電気抵抗値を測定した。これらの結果を以下の表1に示す。

[0016]

【表1】

	セパレータ厚さ (mm)			耐酸化 寿命時間	超音波袋加工性	電気抵抗値
	終厚さ	無機質材 被覆厚さ	リブ高さ	(H r/枚)	_	Ω-100 c m² /枚
実施例 1	0. 65	0.20	0.20	800	0	0. 0012
実施例 2	0. 65	0.20	0.20	740	0	0. 0012
実施例 3	0. 63	0.18	0.20	700	0	0. 0012
実施例 4	0. 65	0.20	0.20	800	0	0. 0014
比較例 1	0. 65	0.20	0.20	790	×(融着せず)	0. 0012
比較例 2	0.48	0.03	0.20	270	0	0. 0013
比較例 3	0. 65	0.20	0.20	810	0	0. 0019
比較例 4	0. 65	0.03	0.20	750	0	0. 0020

## [0017]

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明によれば、セパレータの袋加工時に融着面が剥離することがなく電池組立の際の袋加工性に優れたセパレータが得られる。また、セパレータの表面が無機質材で被覆されるため、セパレータが酸化劣化されることがなく鉛蓄電池が長寿命となる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の製造方法の一実施例を実施するための無機質材被覆セパレータ製造装置の要部の側面図である。

## 【符号の説明】

- 1 押出成形機
- 1 a 押出成形機本体
- 1b ダイス
- 2、2 保温加圧成形ロール
- 3、3 冷却ロール
- 40 4 無機質シート
  - 5 ガイドロール
  - 6 樹脂シート
  - 7 一体シート
  - 7 無機質材被覆セパレータ

【図1】

